

## ⑫ 特 許 公 報 (B 2)

昭63-2439

⑤ Int. Cl.<sup>4</sup>

C 07 H 15/04

識別記号

庁内整理番号

D-7138-4C

⑭ 公告 昭和63年(1988)1月19日

発明の数 2 (全14頁)

⑮ 発明の名称 無水結晶マルチトールまたはそれを含有する含蜜結晶と製造方法

⑯ 特 願 昭56-19512

⑰ 公 開 昭57-134498

⑱ 出 願 昭56(1981)2月12日

⑲ 昭57(1982)8月19日

⑳ 発 明 者 平 尾 守 岡山県赤磐郡瀬戸町寺地938番地  
㉑ 発 明 者 土 屋 裕 美 岡山県岡山市小山90番地の2  
㉒ 発 明 者 三 宅 俊 雄 岡山県岡山市奉還町3丁目1番16号  
㉓ 出 願 人 株式会社林原生物化学 岡山県岡山市下石井1丁目2番3号  
研究所  
審 査 官 水 野 昭 宣

1

2

## ⑳ 特許請求の範囲

1 無水結晶マルチトールまたはそれを含有する含蜜結晶。

2 無水結晶マルチトールが融点146.5~147℃であることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の無水結晶マルチトールまたはそれを含有する含蜜結晶。

3 無水結晶マルチトールまたはそれを含有する含蜜結晶が、固形物当り65%以上のマルチトール純度を有していることを特徴とする特許請求の範囲第1項または第2項記載の無水結晶マルチトールまたはそれを含有する含蜜結晶。

4 無水結晶マルチトールまたはそれを含有する含蜜結晶が組成物であることを特徴とする特許請求の範囲第1項、第2項または第3項記載の無水結晶マルチトールまたはそれを含有する含蜜結晶。

5 無水結晶マルチトールまたはそれを含有する含蜜結晶が成形物であることを特徴とする特許請求の範囲第1項、第2項、第3項または第4項記載の無水結晶マルチトールまたはそれを含有する含蜜結晶。

6 マルチトール溶液から無水結晶マルチトールを晶出せしめ、これを採取することを特徴とする無水結晶マルチトールまたはそれを含有する含蜜結晶の製造方法。

7 マルチトール溶液のマルチトール純度が固形

物当り65%以上であることを特徴とする特許請求の範囲第6項記載の無水結晶マルチトールまたはそれを含有する含蜜結晶の製造方法。

8 晶出温度が、0~95℃であることを特徴とする特許請求の範囲第6項または第7項記載の無水結晶マルチトールまたはそれを含有する含蜜結晶の製造方法。

9 マルチトール溶液に種晶を共存せしめることを特徴とする特許請求の範囲第6項、第7項または第8項記載の無水結晶マルチトールまたはそれを含有する含蜜結晶の製造方法。

## 発明の詳細な説明

本発明は、無水結晶マルチトールおよびそれを含有する含蜜結晶とその製造方法に関する。

本発明でいう無水結晶マルチトールおよびそれを含有する含蜜結晶とは、実質的に非吸湿性または難吸湿性の結晶マルチトールであればよく、それが高純度の無水結晶マルチトールであつても、また、無水結晶マルチトール以外にソルビトール、マルトリイトール、マルトテトライトールなどの糖アルコールを含有する含蜜結晶であつてもよい。

マルチトールは、マルトースを還元して製造される糖アルコールであつて、三橋正和等の特公昭47-13699号公報などに記載されているように、その甘味の質は砂糖に近い上品な甘味で、甘味度は砂糖の約75%である。また、消化管内で消化吸

収されにくく、口内細菌によつて発酵されにくいことから、低カロリー食品、ダイエット食品、低齲蝕性食品、健康食品などの甘味源として糖尿病患者、肥満者、成人病や虫歯を気にしている人々に利用されている。

しかしながら、従来マルチトールは、その乾燥固体がきわめて吸湿、潮解しやすく、粉末状にならないので、通常は水溶液状態でしか取り扱えず、その用途はきわめて制限されている。

また、マルチトールを、仮に180~190℃に煮詰めて実質的無水の非晶体キャンデーを得たとしても、乾燥剤共存下で防湿容器に封入しておかなければならない程吸湿性、潮解性が強く、その取り扱いには困難を極めている。

この点について、エム・ジェー・ウオルフロム (M. J. Wolfrom) 等は、「ジャーナル・オブ・ジ・アメリカン・ケミカル・ソサエティー (Journal of the American Chemical Society)」第62巻、第2553~2555頁 (1940年) の中で、「マルチトールは非晶質、白色、吸湿性固体の形状でしか得られなかつた。」と報告し、また、ジェー・イー・ホッジ (J. E. Hodge) 等は、「シリアル・サイエンス・トゥデイ (Cereal Science Today)」第17巻、第7号、第180~188頁 (1972年) の中で「著者等は、まだマルチトールの非吸湿性固体を得ていない。マルチトールは吸湿性エタノール複合物として結晶化できた。」と報告している。

このように、従来、マルチトールは強い吸湿性の固体でしか知られていなかった。

近年、この強い吸湿性をなんとかして少しでも和らげ粉末状マルチトールを製造しようとする多くの試みが発表されている。

例えば、上野国男等の特開昭49-477号公報、日高義雄等の特開昭49-87619号公報では、マルチトールの水溶液に食用糊料などの親水性高分子化合物を添加し、乾燥処理して粉末状マルチトールにする方法が示されており、また、久野和昭等の特開昭50-59312号公報では、マルチトール含有物質に少量の単糖類または単糖アルコール類の一種以上を添加し、無水の熔融状態としたものを冷却、防湿した塔内で噴霧造粒して粉末状マルチトールにする方法が示され、また、平岩節等の特開昭49-110620号公報、平岩節等の特開昭50-

24206号公報、小山田孝一等の特開昭50-25514号公報、平岩節の特開昭51-32745号公報、特開昭51-106766号公報、特開昭51-113813号公報、特開昭51-128441号公報、特開昭52-47928号公報などでは、固体マルチトールを乾燥雰囲気中で粉末化し、その表面にマルチトール以外の可食性粉末を付着被覆させて粉末状マルチトールを製造する方法が示され、また、金枝純等による特開昭50-29510号公報では、マルチトール含有粉末をマルチトールが難溶性の溶媒で濡らした後、マルチトール以外の糖質の微粉末と共に混合しながら乾燥することによりマルチトール含有粉末の粒子表面にマルチトール以外の糖質を付着固定させてマルチトール含有粉末の固結を防止する方法が示されている。

しかしながら、これら多くの試みは、全てマルチトールに他の物品を多量に混入または付着させなければならないだけでなく、マルチトールの強い吸湿性という欠点を解消する方法ではない。事実、これらの方法で得られる粉末は、大気中でどうか粉末状を示すという程度にすぎず、相変らず強い吸湿性を有しており、大気中で短時間の後には吸湿、固結、潮解を起し、到底実用に供するものではない。本発明者等は、マルチトールのこのような欠点を解消するために、マルチトールの製造方法と理化学的性質とを追及し、従来不可能と信じられていた非吸湿性結晶マルチトールを求めて鋭意研究を続けた。

その結果、澱粉を低DEに液化した澱粉液化液に、イソアミラーゼ (EC3.2.1.68) と $\beta$ -アミラーゼ (EC3.2.1.2) とを作用させてマルトース高含有糖化液を得、これを精糖し、濃縮して、マルトースを晶出させ分蜜して得た純度 (固形物当りの重量%で示す。以下、単に純度という。) 99%の高純度マルトースをラネーニッケル触媒下で水素添加し、精製して純度98.5%の高純度マルチトールを得、濃度 (重量%で示す。以下、単に濃度という。) 75%に濃縮した水溶液を軟質ガラスビンに入れ30~5℃に約6ヶ月間保つたところ、その内壁に結晶が析出した。この結晶を前記高純度マルチトールの濃度80%水溶液に種晶として加え、ゆつくり攪拌しながら助晶し、得られるマスキットを分蜜し、結晶に少量の水をスプレーして洗浄し高純度の結晶を得、この結晶を水に溶解

し、同様に処理して再結晶化させ、より高純度の結晶を採取し、この結晶の理化学的性質を調べたところ、従来全く知られていない非吸湿性の無水結晶マルチトールであることを見だし、本発明を完成した。

以下、本発明の無水結晶マルチトールの諸性質について述べる。

(1) 元素分析

測定値 C=41.9 % H=7.1 % O=51.0 %

理論値 C=41.86% H=7.03% O=51.11% 10

(分子式:  $C_{12}H_{24}O_{11}$ )

(2) 分子量

344.3

(3) 融点

146.5~147.0°C

(4) 比旋光度

$[\alpha]_D^{20} +106.5^\circ$  (水 1 cc 中に 0.1 g を含む。)

(5) 紫外外部吸収

水溶液にして測定すると特徴ある吸収は示さない。

(6) 赤外線吸収スペクトル

(a) 無水結晶マルチトールの赤外線吸収スペクトル

無水結晶マルチトールの粉末 5 mg と乾燥 KBr 220 mg を攪拌、混合して透明なタブレット (厚さ約 0.6 mm) を作製し、赤外線吸収スペクトルを測定した。結果は第 1 図に示す。

(b) 無水非晶質マルチトールの赤外線吸収スペクトル

無水結晶マルチトール 3 mg と KBr 220 mg を熱水に完全に溶解し、次いで、加熱乾燥して非晶質無水物にした後、透明なタブレット (厚さ約 0.8 mm) を作製して赤外線吸収スペクトルを測定した。結果は第 2 図に示す。

(7) 溶解度

25°C で水 100 g に対し、無水結晶マルチトールは 165 g 溶ける。

(8) 溶解熱

15°C で水 190 mole に、無水結晶マルチトール 1 mole を溶解させる時、5.5 Kcal の吸熱を示す。

(9) 物性、物質の色

無色透明な結晶である。微結晶は白色粉末状で甘味を有し、臭はない。吸湿性はなく、潮解しない。また、130°C、2 時間の条件で乾燥減

量を測定すると 0.5% 以下である。

マルチトール水溶液から晶出中の結晶例を顕微鏡写真で第 3 図、第 4 図に示す。なお、水溶液は中性ないし微酸性を示す。

5 (10) 薬剤に対する溶解性

水、0.1N-NaOH、0.1N-HCl に易溶。

メタノール、エタノールに難溶。

クロロホルム、酢酸エチルに不溶。

(11) 呈色反応

アントロン-硫酸反応で緑色を呈する。フェーリング氏液還元反応は陰性。ヨード反応は陰性。

(12) 構成糖

(a) 1N-硫酸で加水分解して得られる糖をペーパークロマトグラフィー、ガスクロマトグラフィーで分析すると、D-グルコースと D-ソルビトールとの等モルずつからなっている。

(b) 完全メチル化後、加水分解して得られる糖をガスクロマトグラフィーで分析すると、2, 3, 4, 6-テトラ-O-メチル-D-グルコースと 1, 2, 3, 5, 6-ペンタ-O-メチル-D-ソルビトールとの等モルずつからなっている。

(c) 比旋光度が  $[\alpha]_D^{20} +106.5^\circ$  と高い値を示すこと、および赤外線吸収スペクトルが 840  $cm^{-1}$  附近に吸収を示すことから、 $\alpha$ -結合をしている。

(d) 本結晶を、現在市販されているマルチトール水溶液 (試薬特級) を標準品としてペーパークロマトグラフィー、ガスクロマトグラフィー、高速液体クロマトグラフィーで分析すると単一スポット、単一ピークを示し、かつ標準マルチトールと同一の位置に検出される。

(13) X線解析

40°C におけるマルチトール過飽和水溶液 (濃度 75%) から晶出した単結晶を X線解析したところ、本結晶は、斜方晶系で空間群が  $P2_12_12_1$  であり、格子定数が  $a = 8.166 \text{ \AA}$ 、 $b = 12.721 \text{ \AA}$ 、 $c = 13.629 \text{ \AA}$  であった。

なお、本結晶の立体ORTEP図を第 5 図に示す。

以上の事実から本発明の結晶は、 $\beta$ -マルト-

ス・モノハイドレイト結晶の場合とは違つて、含水結晶ではなく、また報告されているエタノール複合物でもなく、従来全く知られていない非吸湿性の無水結晶マルチトールであると判断される。

以下、本発明の無水結晶マルチトールおよびそれを含有する含蜜結晶の製造方法について述べる。

本発明で使用する晶出用マルチトール溶液は、マルチトールの過飽和溶液であつて無水結晶マルチトールが析出すればよく、マルチトールの製造方法は問わない。通常、過飽和度が1.05~1.5程度で、具体的に述べれば、純度65%以上のマルチトールを望ましくは濃度約65~95%水溶液とし、その溶液濃度は溶液が凍結せず、また製造工程上熱損失の比較的少ない0~95℃の範囲が望ましい。溶液の過飽和度、粘度を調整するために、例えば、メタノール、エタノール、アセトンなどを共存させることも自由である。また、晶出方法は、通常40~95℃の比較的高温の過飽和マルチトール溶液を助晶缶にとり、これに種晶を望ましくは、0.1~20%共存せしめて、ゆつくり攪拌しつつ徐冷し、晶出を促がしてマスクットにすればよい。

このように、本発明の無水結晶マルチトールは、過飽和マルチトール溶液に高純度無水結晶マルチトールまたは比較的低純度の無水結晶マルチトール含有含蜜結晶を種晶として加えることにより容易に晶出させることができる。

晶出したマスクットから無水結晶マルチトールおよびそれを含有する含蜜結晶を製造する方法は、無水結晶マルチトールおよびそれを含有する含蜜結晶が採取できればよく、例えば含蜜方法、ブロック粉碎方法、流動造粒方法、噴霧乾燥方法などの公知方法を利用すればよい。例えば、分蜜方法は通常マスクットをバスケット型遠心分離機にかけ、無水結晶マルチトールと蜜とを分離する方法で、必要により、該結晶に少量の冷水をスプレーして洗浄することも容易であり、より高純度の非吸湿性無水結晶マルチトールを製造するのに好適である。他の三つの方法は、蜜を分離しないので得られる含蜜結晶にマルチトール純度の向上は見られないが製品収量の多い特長を有している。従つて、本製品の場合には、通常、無水結晶マルチトール以外に蜜成分として澱粉糖由来の糖

アルコール、例えばソルビトール、マルトトリトール、マルトテトライトールなどが含まれる噴霧乾燥の場合には、通常、濃度70~85%、晶出率25~60%程度のマスクットを高圧ポンプでノズルから噴霧し、結晶粉末が溶融しない温度、例えば60~100℃の熱風で乾燥し、次いで30~60℃の温風で約1~20時間熱成すれば非吸湿性または難吸湿性の含蜜結晶が容易に製造できる。また、ブロック粉碎方法は、通常、水分5~15%、晶出率10~60%程度のマスクットを0.5~5日間静置して全体をブロック状に晶出固化させ、これを粉砕または切削などの方法によつて破砕し乾燥すれば、非吸湿性または難吸湿性の含蜜結晶が容易に製造できる。

また、マルチトール水溶液を常法に従い水分5%未満に加熱濃縮して溶融状態とした過飽和マルチトール溶液とし、この過飽和マルチトール溶液に種晶をマルチトールの融点以下の温度で混摺し、これを各種の形状、例えば粉体、顆粒、棒状、板状、立方体などに成形して非吸湿性または難吸湿性の含蜜結晶を得ることも自由にできる。

このようにして得られる高純度無水結晶マルチトールおよび無水結晶マルチトール含有含蜜結晶は、そのマルチトールの純度によつてその非吸湿性は多少変動するが、実質的に非吸湿性であり、流動性であり、粘着、固着の懸念もなく砂糖と同様に取り扱えるので、例えば飲食物、化粧品、医薬品、成形物、その他化学原料など各種用途に自由に利用できる。

また、無水結晶マルチトール含有含蜜結晶は、その純度の違いにより、融点、比旋光度などの理化学的性質が変化する。このうち融点は、マルチトールの純度が低下するにともなつて低下し、融解温度の幅も広がる。例えば、純度85.2%の無水結晶マルチトール含有含蜜結晶の融点は120~127℃である。

従つて、その必要性によりマルチトール純度を適宜選択して利用すればよい。また、本発明の無水結晶マルチトールおよびそれを含有する含蜜結晶は、舌にのせると、砂糖の場合とは違つて多量の溶解熱をうばつて容易に溶解するので、清涼感のある上品な甘味を呈し、甘味料として好適である。

本発明の無水結晶マルチトールおよびそれを含

有する含蜜結晶粉末は、水に対して溶解度、溶解速度が大きいにもかかわらず、実質的に非吸湿性粉末であるので、後に述べる粉末状即席飲食物などへの甘味付に特に好都合である。従つて、無水結晶マルチトールおよびそれを含有する含蜜結晶を使用することにより、従来マルチトールを使用しては製造不可能、またはきわめて困難であるとされていた例えば、粉末甘味料、固形甘味料、フオンダント、チョコレート、チューインガム、即席ジュース、即席スープ、顆粒、錠剤などの製造がきわめて容易に工業的に製造できることとなつたのである。

また、本発明の無水結晶マルチトールおよびそれを含有する含蜜結晶は、非吸湿性であつて固結しないことから流動性がよく、その包装、輸送、貯蔵などの管理に要する物的、人的経費が削減できるので、その利益は計り知れないものがある。

また、本発明の無水結晶マルチトールおよびそれを含有する含蜜結晶は、水にきわめてよく溶け、従来水溶液で使用されていた場合と同様に、マルチトール本来の性質、例えば甘味性、ボディ付与性、照り付与性、保湿性、粘性、耐熱性、耐酸性、難発酵性、難消化性、非蝕蝕性などの性質も兼備しているので、これら性質を利用した飲食物、化粧品、医薬品などを製造することも自由である。

以下に、本発明をより詳細に説明する。

本発明の無水結晶マルチトールおよびそれを含有する含蜜結晶は、そのまま甘味付のための調味料として使用することができる。必要ならば、例えば、粉飴、ブドウ糖、マルトース、異性化糖、砂糖、蜂蜜、メープルシュガー、ソルビトール、ジヒドロカルコン、ステビオシド、 $\alpha$ -グリコシルステビオシド、ラカンカ甘味物、グリチルリチン、L-アスパラチル-L-フェニルアラニンメチルエステル、サツカリン、グリシン、アラニンなどのような他の甘味料の一種または二種以上の適量と混合して使用してもよく、またデキストリン、澱粉、乳糖などのような増量剤と混合して使用することもできる。また、本発明の無水結晶マルチトールおよびそれを含有する含蜜結晶甘味料のうち粉末品は、そのまま、または必要に応じて増量剤、賦形剤、結合剤などと混合して顆粒、球状、錠剤、棒状、板状、立方体などに成形して

使用することも自由である。

また、本発明の無水結晶マルチトールおよびそれを含有する含蜜結晶は、マルチトールと同様に、消化吸収されにくいから、本発明の無水結晶マルチトールおよびそれを含有する含蜜結晶で甘味付された飲食物のカロリーを低下させることができる。従つて、本発明の無水結晶マルチトールおよびそれを含有する含蜜結晶は、糖尿病者、肥満者などのカロリー制限している人のための低カロリー甘味料として、また低カロリー飲食物、例えば美容食、健康食、ダイエット食への甘味付に利用できるのである。

また、本発明の無水結晶マルチトールおよびそれを含有する含蜜結晶は、マルチトールと同様に虫菌誘発菌などによつて発酵されにくいことなどより、虫菌を起しにくい甘味料としても利用できる。例えば、チューインガム、チョコレート、ビスケット、クッキー、キャラメル、キャンデーなどの菓子類、コーラ、サイダー、ジュース、コーヒー、乳酸菌飲料などの飲料水類などにおける低蝕蝕性飲食物の甘味付に好適である。また、うがい水や練菌みがきなどの虫菌を予防する化粧品や医薬などへの甘味付にも好適である。

本発明の無水結晶マルチトールおよびそれを含有する含蜜結晶の甘味は、酸味、塩から味、渋味、旨味、苦味などの他の呈味を有する各種の物質とよく調和し、耐酸性、耐熱性も大きいので今まで述べた特殊な場合だけでなく、普通一般の飲食物の甘味付、呈味改良に、また品質改良などに自由に利用できる。

例えば、醤油、粉末醤油、味噌、粉末味噌、もろみ、ひしお、フリカケ、マヨネーズ、ドレッシング、食酢、三杯酢、粉末すし酢、中華の素、天つゆ、麵つゆ、ソース、ケチャップ、焼肉のタレ、カレーウ、シチューの素、スープの素、ダシの素、複合調味料、みりん、新みりん、テーブルシュガー、コーヒーシュガー、など各種調味料として自由に使用できる。

また、例えば、せんべい、あられ、おこし、餅類、まんじゅう、ういろう、あん類、羊羹、水羊羹、錦玉、ゼリー、カステラ、飴玉などの各種和菓子、パン、ビスケット、クラッカー、クッキー、パイ、プリン、バタークリーム、カスタードクリーム、シュークリーム、ワッフル、スポンジ

ケーキ、ドーナツ、チョコレート、チューインガム、キャラメル、キャンデーなどの各種洋菓子、アイスクリーム、シャーベットなどの氷菓、果実のシロップ漬、氷蜜などのシロップ類、フラワーペースト、ピーナツペースト、フルーツペーストなどのペースト類、ジャム、マーマレード、シロップ漬、糖菓などの果実、野菜の加工食品類、パン類、麺類、米飯類、人造肉などの穀類加工食品類、福神漬、べつたら漬、千枚漬、らつきよう漬などの漬物類、たくあん漬の素、白菜漬の素などの漬物の素類、ハム、ソーセージなどの畜肉製品類、魚肉ハム、魚肉ソーセージ、カマボコ、チクワ、天ぷらなどの魚肉製品、ウニ、イカの塩辛、酢コンブ、さきすめ、ふぐのみりん干しなどの各種珍味類、のり、山菜、するめ、小魚、貝などで製造されるつくだ煮類、煮豆、ポテトサラダ、コンブ巻などのそう菜食品、乳製品、魚肉、畜肉、果実、野菜のビン詰、缶詰類、合成酒、果実酒、洋酒などの酒類、コーヒー、ココア、ジュース、炭酸飲料、乳酸飲料、乳酸菌飲料などの清涼飲料水、プリンミックス、ホットケーキミックスなどのプレミックス粉類、即席ジュース、即席コーヒー、即席しるこ、即席スープなどの即席飲食品などの各種飲食物への甘味料として、また、呈味改良剤、品質改良剤などとして自由に利用できる。

また、本発明の無水結晶マルチトールおよびそれを含有する含蜜結晶は、非吸湿性で、流動性が良好なことから、例えば、チューインガム、酢コンブなどの場合に、これら表面を被覆するなどにより、内容物表面と包装紙との付着防止、すべり改良剤などとしても有利に利用できる。

また、家畜、家禽、その他蜜蜂、蚕、魚などの飼育動物のために飼料、餌料などの嗜好性を向上させる目的で使用することもできる。その他、タバコ、練歯みがき、口紅、リップクリーム、内服薬、トローチ、肝油ドロップ、口中清涼剤、口中香錠、うがい薬など各種固形状、ペースト状、液状などで嗜好物、化粧品、医薬品などへの呈味改良剤、矯味剤として、さらには品質改良剤などとして自由に利用できる。

また、本発明の無水結晶マルチトールまたはそれを含有する含蜜結晶に少量の水をスプレーするか、またはマルチトール水溶液の少量をスプレー

してわずかにしめさせた後、低圧圧縮成形することにより、グラニュー糖から製造した成形砂糖同様に各種形状、例えばサイコロ状、魚、花等に自由に成形できるのでコーヒー、紅茶などの好適な成形甘味料が容易に製造できる。この際、例えば、 $\alpha$ -グリコシルステビオシド、サツカリン、砂糖、L-アスパラチル-L-フェニルアラニンメチルエステルなどを含有せしめて増甘することも、赤や緑などの食用色素で着色することも、さらに、コーヒーフレーバー、オレンジフレーバー、ブランドーフレーバーなどのフレーバー類を含有せしめて成形することも自由である。また、フレーバー類での着香に当って、予じめフレーバー類とシクロデキストリンとの包摂化合物にして使用することも自由である。

また、高純度無水結晶マルチトールは、砂糖と同様に巨大結晶の採取が容易にできるので、氷砂糖、コーヒーシュガーなどのような透明ないし半透明の非吸湿性甘味料としても利用することもできる。

更に、本発明の無水結晶マルチトールまたはそれを含有する含蜜結晶粉末に、例えばビタミン剤、抗生物質、乳酸菌などを混合して各種形状に成形、例えば顆粒成形機にかけて顆粒に、打錠機にかけて錠剤にし、各種用途に使用することも自由である。

以上述べたような飲食物、嗜好物、飼料、餌料、化粧品、医薬品、成形物などに、本発明の無水結晶マルチトールおよびそれを含有する含蜜結晶を含有せしめる方法は、その製品が完成するまでの工程に含有せしめればよく、例えば混和、混捏、溶解、融解、浸漬、浸透、散布、塗布、被覆、噴霧、注入、晶出、固化などの公知の方法が適宜選ばれる。

更に本発明の無水結晶マルチトールおよびそれを含有する含蜜結晶は、水分含量が比較的に少ないか、または実質的に無水であり、また完全無水にすることも軽く熱風乾燥するだけで達成できるので、非水系での化学反应用糖アルコールとして好都合である。従って、マルチトール結晶から非水系での公知の反応によりきわめて容易に、例えばエーテル誘導体、エステル誘導体などが製造できることになった。これら誘導体は、例えば界面活性剤、乳化剤などとして有利に利用できる。

以下、本発明の実施例を述べるとともに、無水結晶マルチトールまたはそれを含有する含蜜結晶を用いた誘導体にかかる参考例を述べる。

#### 実施例 1

##### 無水結晶マルチトールの種晶の製造

馬鈴薯澱粉 1 重量部と水 10 重量部との懸濁液に市販の細菌液化型  $\alpha$ -アミラーゼを加え 90°C に加熱糊化し、直ちに 130°C に加熱して酵素反応を止め、DE 約 0.5 の液化液を得た。この澱粉液化液を 55°C まで急冷してシユードモナス・アミロデラモサ (Pseudomonas amyloderamosa) ATCC21262 の培養液から調製したイソアミラーゼ (EC3.2.1.68) を澱粉  $g$  当り 100 単位と、大豆由来の  $\beta$ -アミラーゼ (EC3.2.1.2) (長瀬産業㈱製、商品名 #1500) を同じく 50 単位とを加え pH 5.0 に保って 40 時間糖化し、糖組成がグルコース 0.4%、マルトース 92.5%、マルトトリオース 5.0%、マルトテトラオース以上のデキストリン 2.1% からなるマルトース高含有糖化液を得、これを活性炭で脱色し、イオン交換樹脂で脱塩精製した。本マルトース溶液を濃度 75% に濃縮した後、助晶缶にとり、 $\beta$ -マルトース・モノハイドレート結晶の粉末種晶 1% を加え 40°C とし、ゆつくり攪拌しつつ、徐冷して、2 日間を要して 30°C まで下げ、バスケット型遠心機で分蜜し、結晶を少量の水でスプレーし洗浄して純度 99.0% の高純度結晶マルトースを得た。本マルトースを 50% 水溶液にし、オートクレーブに入れ、触媒としてラネーニッケル 10% を添加し、攪拌しながら温度を 90~125°C に上げ、水素圧を 20~100 kg/cm<sup>2</sup> に上げて水素化を完了させた後、ラネーニッケルを除去し、常法に従って活性炭、イオン交換樹脂で精製して純度 98.5% の高純度マルチトールを得た。本マルチトール溶液を減圧濃縮して、濃度 75% にしたマルチトール水溶液の一部を軟質ガラスビンに入れ、30~5°C に約 6 ヶ月間保つたところその内壁に無水結晶マルチトールが析出した。

この結晶を、前記高純度マルチトールの濃度 80% 水溶液に種晶として加え、ゆつくり攪拌しながら助晶し、得られたマスキットをバスケット型遠心分離機で分蜜し、結晶に少量の水をスプレーして洗浄し純度 99.8% の高純度無水結晶マルチトールを採取した。

このようにして得た無水結晶マルチトールは融

点が 146.5~147°C であり、溶解度が水 100  $g$  に対し、25°C で 165  $g$  であつた。また室内に放置しても吸湿性は示さなかつた。

この無水結晶マルチトールは、種晶として有利に用いることができる。

#### 実施例 2

##### 無水結晶マルチトールの製造

馬鈴薯澱粉 1 重量部と水 10 重量部との懸濁液に、市販の細菌液化型  $\alpha$ -アミラーゼを加え、90°C に加熱糊化し、直ちに 130°C に加熱して酵素反応を止め、DE 約 0.5 の液化液を得た。この澱粉液化液を 50°C まで急冷し、エツシエリヒア・インターメディア (Escherichia intermedia) ATCC21073 の培養液から調製したブルナーゼ (EC3.2.1.41) を澱粉  $g$  当り 50 単位と、大豆由来の  $\beta$ -アミラーゼ (長瀬産業㈱製、商品名 #1500) を同じく 30 単位とを加え、pH 6.0 に保って 46 時間糖化し、糖化液を活性炭で脱色し、イオン交換樹脂で脱塩したのち濃縮し、糖組成がグルコース 0.4%、マルトース 92.5%、マルトトリオース 4.8%、マルトテトラオース以上のデキストリン 2.3% からなるマルトース溶液を原料澱粉に対して収率 (固形物当り) 約 97% で得た。

本マルトース溶液を濃度 50% にし、これに触媒としてラネーニッケル 10% を添加し、攪拌しながら温度を 90~125°C に上げ、水素圧を 20~100 kg/cm<sup>2</sup> に上げて水素化を完了させた後、ラネーニッケルを除去し、常法に従って活性炭、イオン交換樹脂で精製して、組成がソルビトール 0.8%、マルチトール 92.2%、マルトトリイトール 4.6%、マルトテトライトール以上のデキストリンアルコール 2.4% からなるマルチトール溶液を原料澱粉に対して収率約 92% で得た。

本マルチトール溶液を濃度 80% に濃縮した後、助晶缶にとり、無水結晶マルチトールの粉末種晶 1% を加えて 50°C とし、ゆつくり攪拌しつつ徐冷して、3 日間を要して 20°C まで下げ、バスケット型遠心分離機で分蜜し、結晶を少量の水でスプレーし、洗浄して結晶を採取した。純度 99.2% の無水結晶マルチトールを原料澱粉に対して収率約 46% で得た。

本品の融点は、145.5~147°C であつた。

本品は、純度が高く吸湿性を全く示さず、工業試薬ばかりでなく、各種飲食物、化粧品、医薬品

などの甘味料、呈味改良剤、矯味剤、品質改良剤などとして、さらには化学原料としても有利に利用できる。

### 実施例 3

無水結晶マルチトール含有含蜜結晶粉末の製造  
コーンスターチ 3 重量部と水 10 重量部との懸濁液に、市販の細菌液化型  $\alpha$ -アミラーゼを加え、90°C に加熱糊化した後、130°C に加熱して酵素反応を止め、DE 約 3 の液化液とし、この澱粉液化液を 55°C に急冷してシユードモナス・アミロデラモサ (*Pseudomonas amyloclavata*) ATCC21262 の培養液から調製したイソアミラーゼ (EC3.2.1.68) を澱粉  $\delta$  当り 100 単位と、大豆由来の  $\beta$ -アミラーゼを同じく 30 単位とを加え、pH 5.0 に保って 36 時間糖化し、実施例 2 と同様に精製して糖組成がグルコース 2.6%、マルトース 85.4%、マルトトリオース 7.4%、マルトテトラオース以上のデキストリン 4.6% からなるマルトース溶液を得、次いで実施例 2 と同様に水素化し、精製して、ソルビトール 3.6%、マルチトール 85.0%、マルトトリイトール 6.8%、マルトテトライトール以上のデキストリンアルコール 4.6% からなるマルチトール溶液を濃度 88% に濃縮した後、助晶缶にとり、無水結晶マルチトールの粉末結晶 2% を加えて 50°C とし、ゆつくり攪拌しながら 2 時間保った後、バットにとり、20°C で 4 日間静止して晶出固化させ、次いで切削型粉碎機で粉碎し、乾燥して無水結晶マルチトール含有含蜜結晶粉末を収率 90% で得た。本品の融点は、120~127°C であった。本品は、実質的に吸湿性を示さず、取り扱いが容易であり、各種飲食物、化粧品、医薬品などの甘味料、呈味改良剤、矯味剤、品質改良剤などとして有利に使用できる。

### 実施例 4

無水結晶マルチトール含有含蜜結晶粉末の製造  
実施例 2 の方法で製造したマルチトール溶液を 80% に濃縮した後、助晶缶にとり、無水結晶マルチトール含有含蜜結晶粉末 2% を加えて、50°C からゆつくり攪拌しつつ徐冷し、晶出率 35% のマスクットを得た。高圧ポンプにて 150 kg/cm<sup>2</sup> の圧にて 1.5 mm 口径ノズルより乾燥塔上より噴霧した。これと同時に、85°C の熱風を乾燥塔の上部より送風して底部に設けた移送金網コンベア上に捕集し、コンベアの下より 40°C の温風を送りつつ移動

金網コンベア上に捕集した結晶粉末を乾燥塔外に徐々に移動させ、40 分を要して取出した。この取出した結晶粉末を熟成塔に充填して 10 時間熟成させ、結晶化と乾燥を完了させ、無水結晶マルチトール含有含蜜結晶粉末を収率 92% で得た。

本品は、吸湿性がなく、取り扱いが容易で甘味料などの飲食物としてばかりではなく、各種化学工業原料としても有利に使用できる。

### 実施例 5

#### フオンダントの製造

コーンスターチ 5 重量部と水 10 重量部との懸濁液を実施例 3 の方法で DE 5 の澱粉液化液とし、これを 55°C に急冷し、澱粉  $\delta$  当りイソアミラーゼ 70 単位と  $\beta$ -アミラーゼ 10 単位を加え、pH 5.0 に保って 36 時間糖化し、実施例 2 と同様に精製して糖組成がグルコース 0.9% マルトース 77.6%、マルトトリオース 12.5%、マルトテトラオース以上のデキストリン 9.0% からなるマルトース溶液を得、次いで、実施例 2 と同様に水素化し、精製してソルビトール 1.4%、マルチトール 77.3%、マルトトリイトール 12.3%、マルトテトライトール以上のデキストリンアルコール 9.0% からなるマルチトール溶液を濃度 85% に濃縮した後、助晶缶にとり、種晶 1% を加えて激しく攪拌しながら室温まで冷却し、次いで実施例 2 の方法で得た無水結晶マルチトールを混合攪拌したフオンダントを得た。

本品は、白色のペースト状で、口当たりもなめらかであり、上品な甘味を有し、各種製菓材料として有利に使用できる。

### 実施例 6

#### 甘味料の製造

実施例 3 の方法で得た無水結晶マルチトール含有含蜜結晶粉末 1 重量部に  $\alpha$ -グリコシルステビオシド (商品名「 $\alpha$ -G スイート」東洋製糖製) 0.05 重量部を均一に混合して得た粉末甘味料は、甘味の質がすぐれ、砂糖の約 2 倍の甘味を有し、カロリーは砂糖の約 1/20 に低下した。本甘味料は、低カロリー甘味料として、カロリーの摂取を制限している人、例えば肥満者、糖尿病者などのための低カロリー飲食物などに対する甘味付に好適である。

また、本甘味料は、虫歯誘発菌によつて酸の生成もなく、不溶性グルカンの生成もないことによ



り、虫菌を抑制する飲食物などに対する甘味付にも好適である。

#### 実施例 7

##### 固形甘味料の製造

実施例 2 の方法で得た無水結晶マルチトール 1 重量部に、サツカリン 0.01 重量部を均一に混合し、これにマルチトール水溶液を少量スプレーしてしめらせ、角砂糖用成形器に入れ低压で加圧成形した後、これを型抜きしてサイコロ状に成形した固形甘味料を得た。

本品は、砂糖の約 2 倍の甘味を有する白色の甘味料で、物理的強度も充分にあり、吸湿性がなく、冷水には容易に溶ける性質を有する。

また、本品は、実質的に低カロリー甘味料、非蝕蝕性甘味料と言える。

#### 実施例 8

##### クリームウエフアースの製造

実施例 3 の方法で得た無水結晶マルチトール含有含蜜結晶粉末 2000 重量部、ショートニング 1000 重量部、レシチン 1 重量部、レモンオイル 1 重量部、バニラオイル 1 重量部を常法により配合して得たクリームを加温して 40~45℃ に保ちウエフアースに挟んでクリームウエフアースを製造した。

#### 実施例 9

##### カスタードクリームの製造

コーンスターチ 500 重量部、実施例 4 の方法で得た無水結晶マルチトール含有含蜜結晶粉末 500 重量部、マルトース 400 重量部および食塩 5 重量部を、篩を通して充分に混合し、鶏卵 1400 重量部を加えて攪拌し、これに沸騰した牛乳 5000 重量部を徐々に加え、さらに、これをとろ火にかけて攪拌を続け、コーンスターチが完全に糊化して全体が半透明になったときに火を止め、これを冷却して少量のバニラ香料を加えることによりカスタードクリームを製造した。

本品は、なめらかで光沢を有し、甘味が強すぎずに美味である。

#### 実施例 10

##### チョコレート製造

カカオペースト 40 重量部、カカオバター 10 重量部、実施例 2 の方法で得た無水結晶マルチトール 50 重量部を混合してレフアイナーに通して粒度を下げた後、コンチェに入れて 50℃ で 2 昼夜練り上げる。この間にレシチン 0.5 重量部を添加して充

分に分散させた。

次いで、温度調節機で 31℃ に調節し、バターの固まる直前に型に流し込み、震動機でアフ抜きを行なった後、10℃ の冷却トンネルを 20 分間で通過させて固化させた。これを型抜きして包装し製品を得た。

本品は、吸湿性がなく、色、光沢共に良く、内部組織も良好であり、口中でなめらかに溶け、上品な甘味とまろやかな風味を有する。また、本品は、低カロリー、低蝕蝕性チョコレートとして有用である。

#### 実施例 11

##### 玉入りチョコレートの製造

実施例 3 の方法で得た無水結晶マルチトール含有含蜜結晶粉末 95 重量部、水飴 5 重量部、水少量を攪拌混合して流動性をもたせ、これに少量の香料、色素を配合した後、澱粉型にデボジターで充填して半固化させ、澱粉を篩分けして玉入りチョコレートのセンターとした。

このセンターに、実施例 10 の方法で製造した固化前のチョコレートをコーティングし、冷却固化して包装し製品とした。

#### 実施例 12

##### チューインガムの製造

ガムベース 25 重量部および実施例 5 の方法で得たフオンダント 40 重量部とを、60℃ でミキサーにより混練し、次いで、実施例 2 の方法で得た無水結晶マルチトール 30 重量部、リン酸カルシウム 1.5 重量部および L-メントール  $\beta$ -シクロデキストリン包接化合物 0.1 重量部を混合し、最後に調味料少量を混合して充分に混練し、ロール加工、裁断して製品を得た。

本品は、非蝕蝕性チューインガムとして好適である。

#### 35 実施例 13

##### 粉末ジュースの製造

噴霧乾燥により製造したオレンジ果汁粉末 33 重量部に対し、実施例 4 の方法で得た無水結晶マルチトール含有含蜜結晶粉末 60 重量部、無水クエン酸 0.65 重量部、リンゴ酸 0.1 重量部、アスコルビン酸 0.1 重量部、クエン酸ソーダ 0.1 重量部、粉末香料 0.6 重量部、ブルラン 0.5 重量部をよく混合攪拌し、これを流動層造粒機に仕込み、排風温度 40℃、風量毎分 150  $m^3$  とし、これに実施例 3 の方法

で得た濃度50%のマルチトール液をコーティング液またはバインダーとして毎分100mlの割合でスプレーし、30分間造粒することにより粉末ジュースを製造した。

本品は、果汁含有率30%の粉末ジュースである。また、本品は、異味、異臭がなく、吸湿固結も起さず長期に安定であった。

#### 実施例 14

##### 即席コーンポタージュスープの製造

$\alpha$ -化コーン粉末30重量部、 $\alpha$ -化小麦粉5重量部、 $\alpha$ -化ポテトスターチ4重量部、 $\alpha$ -化ワキシコーンスターチ12重量部、実施例3の方法で得た無水結晶マルチトール含有含蜜結晶粉末8重量部、グルタミン酸ナトリウム5重量部、食塩8.5重量部、脱脂粉乳7重量部、オニオンパウダー0.5重量部を磨砕してよく混合した後、これにソルビタン脂肪酸エステル0.5重量部と植物性硬化油9重量部とを加熱融解したものを添加して混合し、さらに乳糖10重量部を加えて混合し、これを実施例13と同様に流動層造粒機に仕込んで少量の水をスプレーし、造粒した後、70°Cの熱風で乾燥し、篩別して即席コーンポタージュスープを製造した。

本品は、熱湯を注げば、容易に溶解、分散し、風味の優れたスープとなる。

#### 実施例 15

##### ういろうの素の製造

米粉90重量部に、コーンスターチ20重量部、実施例4の方法で得た無水結晶マルチトール含有含蜜結晶粉末120重量部、ブルラン4重量部を均一に混合してういろうの素を製造した。

ういろうの素200gと抹茶粉末1gとに水を加えてよく混練した後、これを容器に入れて60分間蒸して抹茶ういろうを製造した。

本品は、照り、口当たりも良好で、風味もよかった。また、澱粉の老化も抑制され、長期間安定であった。

#### 実施例 16

##### べつたら漬の素の製造

実施例3の方法で得た無水結晶マルチトール含有含蜜結晶粉末4重量部、甘草製剤0.05重量部、リンゴ酸0.008重量部、グルタミン酸ナトリウム0.07重量部、ソルビン酸カリウム0.03重量部およびブルラン0.2重量部を均一に混合してべつたら

漬の素を製造した。

大根30kgを常法に従って食塩により下漬し、といて砂糖で中漬したものを、本べつたら漬の素1kgで調製した調味液に漬けてべつたら漬を製造した。

本品は、色、艶、香氣共に良好で、適度の甘味を有し歯切れもよかった。

また、本品は酸敗しにくく長期間安定であった。

#### 実施例 17

##### 錠剤の製造

アスピリン50重量部に実施例3の方法で得た無水結晶マルチトール含有含蜜結晶粉末14重量部コーンスターチ4重量部を十分に混合した後、常法に従って打錠機により打錠して厚さ5.25mm、1錠680mgの錠剤を製造した。

本品は、吸湿性がなく、物理的強度も充分にあり、しかも水中での崩壊はきわめて良好である。

#### 参考例 1

##### マルチトールポリエーテルの製造

実施例2の方法で得た無水結晶マルチトール3重量部に対し触媒としてピリジン0.2重量部を使用し、反応器に入れた。反応器を90~100°Cに保ちながらジメチルスルホキシド3重量部を加えた後、酸化プロピレンをポンプで吹き込んだ。酸化プロピレン約5重量部が反応した時点で反応を止めた。ついで窒素気流中、120°C、約10~20mmHg減圧下で溶媒と未反応の酸化プロピレンを除去した。これを約60°Cまで冷却し、攪拌下、濃塩酸を徐々に加えて、さらにベンゼン約5重量部を加えて塩を析出させ、吸引濾過してこれを除いた。濾液からベンゼン、水、塩酸を留去し、約8重量部のマルチトールポリエーテルの粘稠な液を得た。

本品は、界面活性作用が良好であり、一般の界面活性剤としてはもとより、乳化剤、増粘剤、保湿剤などとして広範な用途を有している。さらに、本品は、イソシアネート類と反応させて得られるポリウレタン樹脂の原料として有利に使用できる。

#### 参考例 2

##### マルチトール脂肪酸エステルの製造

実施例3の方法で得た無水結晶マルチトール含有含蜜結晶粉末2重量部をジメチルホルムアミド7重量部に溶解し、これにパルミチン酸メチルエ

21

ステル0.6重量部と炭酸カリウム0.04重量部とを混合した。この溶液を100~200mm Hgの減圧下、約80~100°Cでよく攪拌しながら一昼夜反応させた。反応終了後、溶媒を減圧下で除去し、残留物をアセトンそれぞれ3重量部を用いて2回温浸した。浸出液を濃縮した後、ベンゼン、石油エーテルで洗浄し、得られた粘度の高い油状物を再度アセトン3重量部で温浸した。浸出液を氷冷下に静置し、析出した沈殿をアセトンで処理、乾燥させ、マルチトールモノパルミチン酸エステル0.6重量部を得た。

本品は、界面活性作用が良好であり、洗剤とし

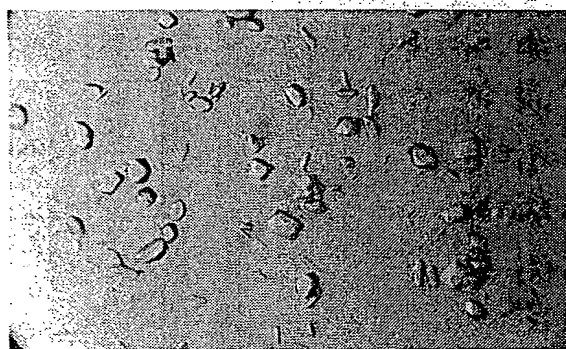
22

てはもとより食品用乳化剤としても有利に使用できる。

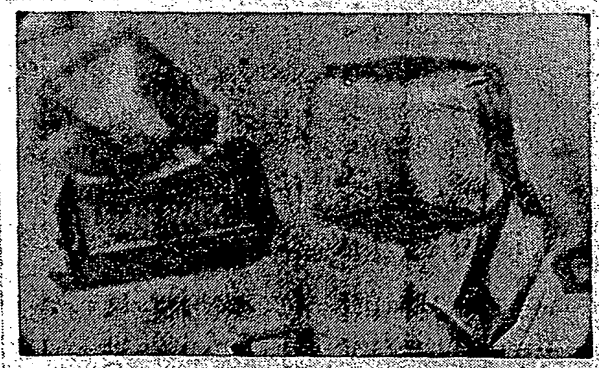
#### 図面の簡単な説明

第1図は、無水結晶マルチトールの赤外線吸収スペクトルを示す。第2図は、無水非晶質マルチトールの赤外線吸収スペクトルを示す。第3図は、顕微鏡で150倍に拡大した無水結晶マルチトールの形状の一例を示す写真である。第4図は、顕微鏡で600倍に拡大した無水結晶マルチトールの形状の一例を示す写真である。第5図は、無水結晶マルチトールの立体ORTEP図である。

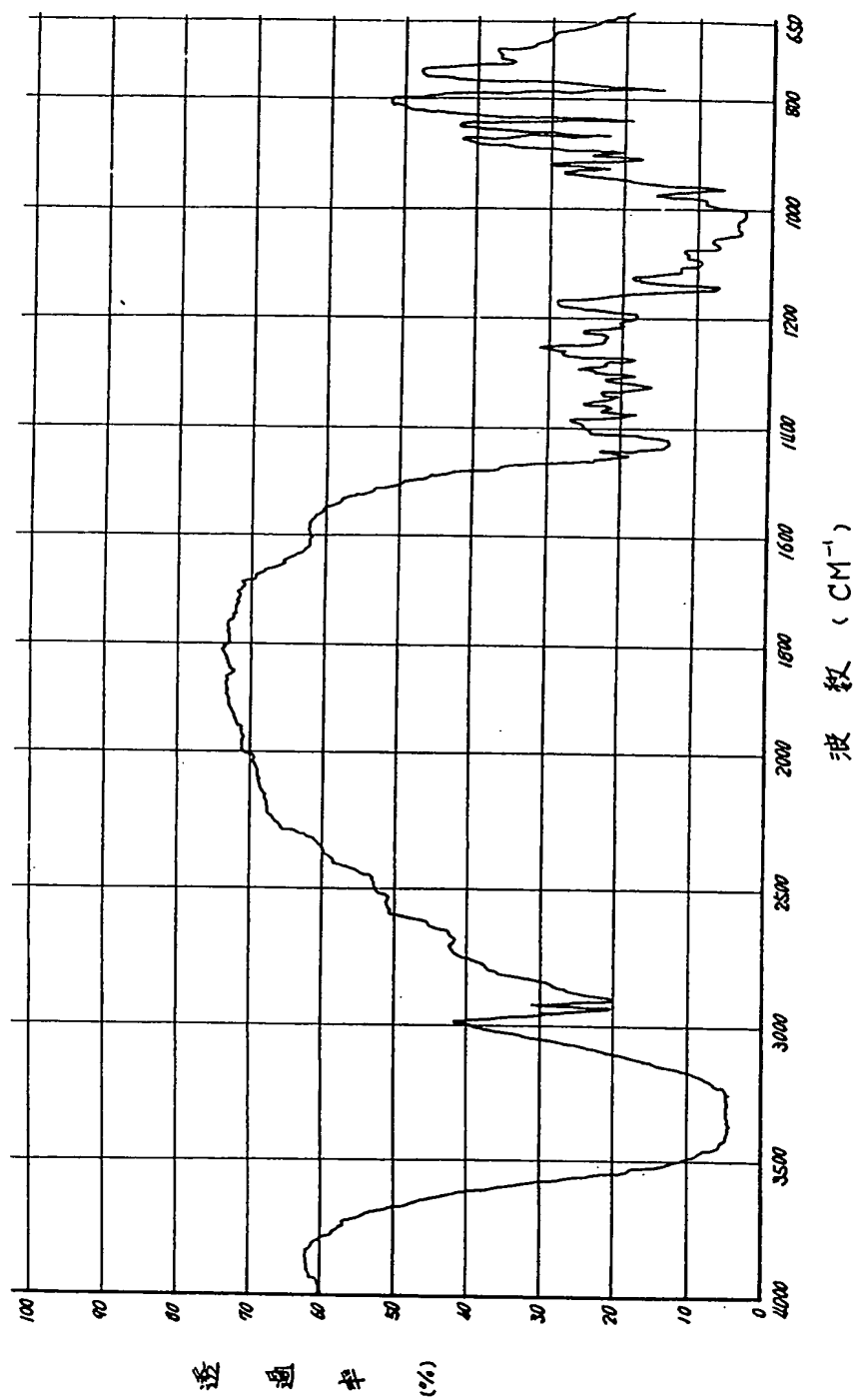
第3図



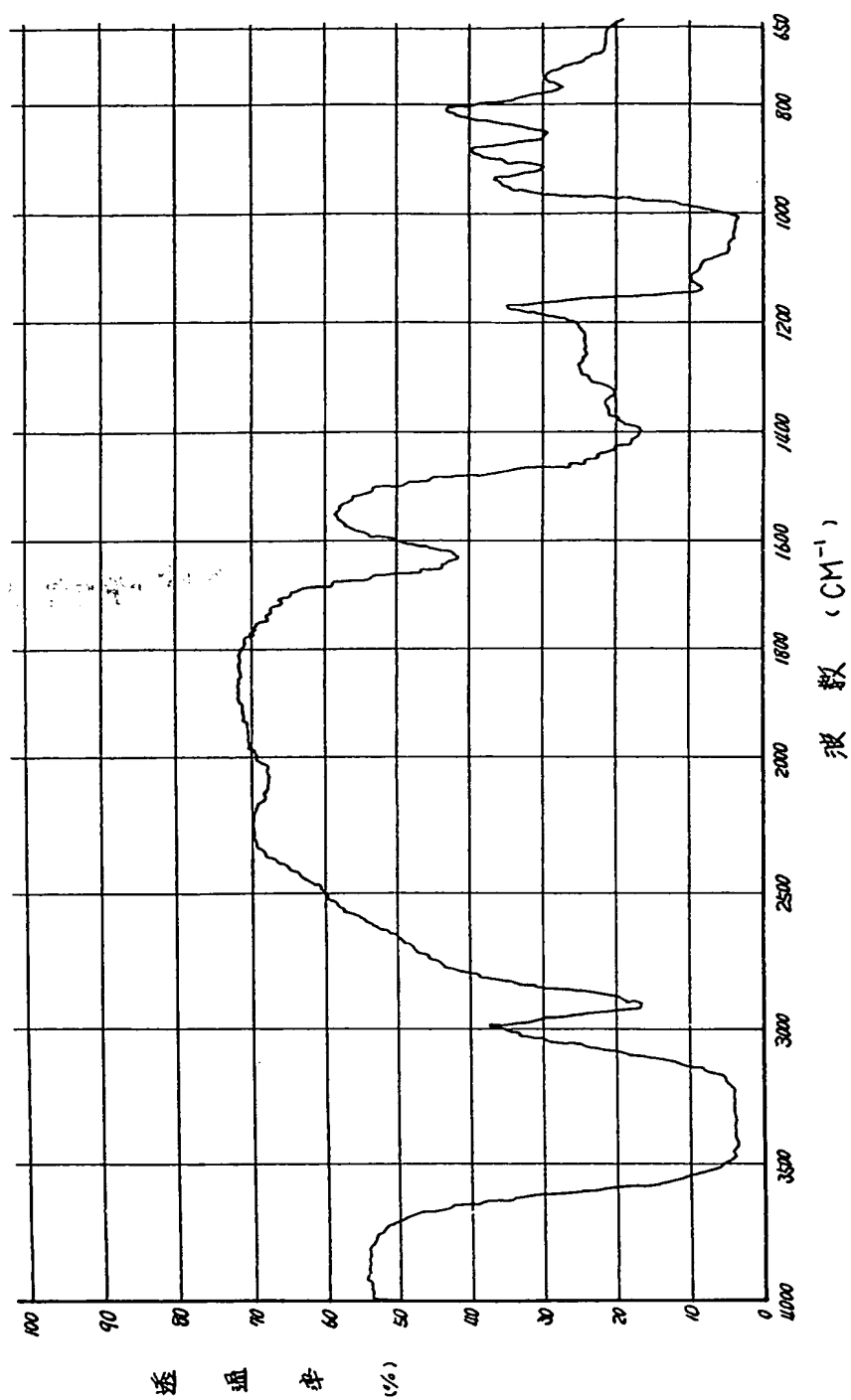
第4図



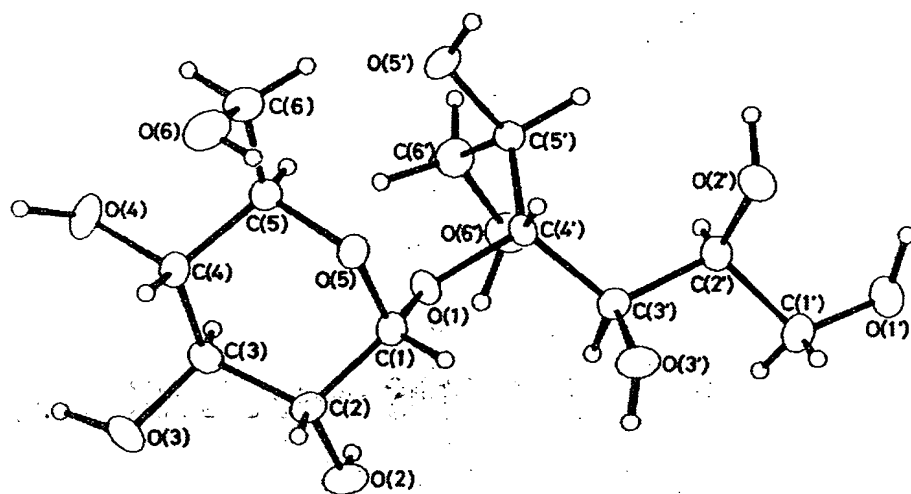
第1図



第2図



第 5 図



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record.**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☒ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER: \_\_\_\_\_**

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**